

7/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
 (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012723683 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-529796/199945

**Mono- and di-acrylated 1,1-disubstituted 2-vinylcyclopropane derivatives  
 used especially in dental material**

Patent Assignee: IVOCLAR AG (IVOC-N)

Inventor: FISCHER U K; MOSZNER N; RHEINBERGER V; VOELKEL T

Number of Countries: 028 Number of Patents: 006

Patent Family:

| Patent No     | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|---------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 943601     | A1   | 19990922 | EP 99250052 | A    | 19990225 | 199945 B |
| DE 19812888   | A1   | 19991021 | DE 1012888  | A    | 19980317 | 199950   |
| CA 2262166    | A1   | 19990917 | CA 2262166  | A    | 19990218 | 200007   |
| JP 2000007616 | A    | 20000111 | JP 9972800  | A    | 19990317 | 200013   |
| DE 19812888   | C2   | 20000817 | DE 1012888  | A    | 19980317 | 200040   |
| US 6136887    | A    | 20001024 | US 9899564  | A    | 19980909 | 200055   |
|               |      |          | US 99266509 | A    | 19990311 |          |

Priority Applications (No Type Date): DE 1012888 A 19980317

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

|           |    |   |    |              |  |
|-----------|----|---|----|--------------|--|
| EP 943601 | A1 | G | 16 | C07C-069/743 |  |
|-----------|----|---|----|--------------|--|

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
 LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

|             |    |              |
|-------------|----|--------------|
| DE 19812888 | A1 | C07C-069/743 |
|-------------|----|--------------|

|            |    |   |              |
|------------|----|---|--------------|
| CA 2262166 | A1 | E | C07C-069/743 |
|------------|----|---|--------------|

|               |   |    |             |
|---------------|---|----|-------------|
| JP 2000007616 | A | 15 | C07C-069/54 |
|---------------|---|----|-------------|

|             |    |              |
|-------------|----|--------------|
| DE 19812888 | C2 | C07C-069/743 |
|-------------|----|--------------|

|            |   |              |                                    |
|------------|---|--------------|------------------------------------|
| US 6136887 | A | A61K-006/083 | Provisional application US 9899564 |
|------------|---|--------------|------------------------------------|

Abstract (Basic): EP 943601 A1

NOVELTY - Mono- and di-acrylated 2-vinylcyclopropane 1,1-diketone, 1,1-diesters, 1,1-diamide and mixed 1,1-disubstituted derivatives (I) are new.

DETAILED DESCRIPTION - Mono- and di-acrylated 2-vinylcyclopropane 1,1-diketone, 1,1-diesters, 1,1-diamide and mixed 1,1-disubstituted derivatives of formula (I) are new;

A=-(Y-CO-C(=CH<sub>2</sub>)R<sub>4</sub>)<sub>m</sub> or -C(=CH<sub>2</sub>)COO-O-(1-4 C alkyl);

U, X=CO, COO or CONH;

Y, Z=O, NH or are absent but Y not=Z if A=-(Y-CO-C(=CH<sub>2</sub>)R<sub>4</sub>)<sub>m</sub>;  
 n, m=0-4 but not m=n=0;

R<sub>1</sub>=hydrogen (H), methyl (CH<sub>3</sub>) or chlorine (Cl);

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H, 1-10 carbon (C) alkyl(ene), optionally with oxygen (O), sulfur (S) or imino (NH) in the chain, 6-14 C aryl(ene), 7-14 C alkylaryl(ene) or 5-8 C cycloalkyl(ene);

R<sub>4</sub>=H or 1-10 C alkyl

INDEPENDENT CLAIMS are also included for (a) dental materials containing (I); and (b) the preparation of (I).

USE - (I) are used in the production of adhesives, cements, composites or moldings, especially dental materials (all claimed), e.g. radiation-curable lacquers and adhesives, lenses, disks and dental inlays, onlays, teeth, blends for crowns and bridges.

ADVANTAGE - Existing 1,1-disubstituted 2-vinylcyclopropanes have low volume shrinkage or even expand on polymerization. However, they do not (co)polymerize readily and may give heterogeneous products with unsatisfactory mechanical properties. Some are also sensitive to hydrolysis. (I) have low volume shrinkage on polymerization and are

readily copolymerized with (meth)acrylates. They are hybrid monomers giving either linear poly(meth)acrylates with 2-vinylcyclopropane side groups or crosslinked polymers. The dental materials have good mechanical properties.

pp; 16 DwgNo 0/0

Derwent Class: A12; A41; A81; A96; D21; E14; E15; E19; G03

International Patent Class (Main): A61K-006/083; C07C-069/54; C07C-069/743

International Patent Class (Additional): A61K-006/00; A61K-006/02;

C07C-067/08; C07C-231/02; C07C-233/60; C07C-327/28; C08F-020/26;

C08F-020/58; C08F-036/20; C08L-033/00; C08L-033/04; C08L-035/02



P46240

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 198 12 888 C 2

⑯ Int. Cl. 7:  
C 07 C 69/743  
C 07 C 233/60  
C 07 C 67/08  
C 07 C 231/02  
A 61 K 6/083  
C 08 L 33/04  
C 08 L 35/02

⑯ Aktenzeichen: 198 12 888.6-44  
⑯ Anmeldetag: 17. 3. 1998  
⑯ Offenlegungstag: 21. 10. 1999  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 8. 2000

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Ivoclar AG, Schaan, LI

⑯ Vertreter:  
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

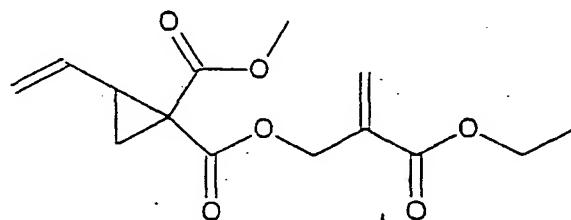
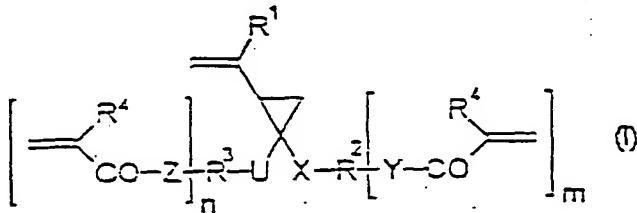
⑯ Erfinder:  
Moszner, Norbert, Prof. Dr., Eschen, LI; Völkel, Thomas, Dr., 88131 Lindau, DE; Rheinberger, Volker, Dr., Vaduz, LI; Fischer, Urs Karl, Arbon, CH

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

EP 07 98 286 A1

⑯ Vinylcyclopropan-Derivate, insbesondere Vinylcyclopropan-(Meth)acrylate, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung und sie enthaltende Dentalmaterialien

⑯ Vinylcyclopropan-Derivat gemäß der Formel



in der

U, X COO oder CONH bedeuten;

Y, Z O oder NH bedeuten;

n, m eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeuten, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sind;

R<sup>1</sup> H, CH<sub>3</sub> oder Cl ist;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl- bzw. Alkylenrest, der durch O, S oder NH unterbrochen sein kann, einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl- bzw. Arylen-, C<sub>7</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkylaryl- bzw. Alkylarylen- oder einen C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- bzw. Cycloalkylenrest bedeuten; und

R<sup>4</sup> H oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest ist;

und die Verbindung 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)methylacrylsäureethylester der Formel

DE 198 12 888 C 2

DE 198 12 888 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Vinylcyclopropan-Derivate mit polymerisierbaren (Meth)acrylat-Resten, Verfahren zu deren Herstellung und Dentalmaterialien auf der Basis dieser Verbindungen.

5 1,1-Disubstituierte 2-Vinylcyclopropane haben aufgrund ihres geringen Schrumpfes bei der radikalischen Polymerisation Interesse gefunden. F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* 26 (1993) 1818, haben z. B. gezeigt, daß die flüssigen Monomere 1,1-Bis(ethoxycarbonyl)- oder 1,1-Dicyano-2-vinylcyclopropan im Vergleich zu herkömmlichen Vinylmonomeren, wie z. B. Acrylnitril oder Methylmethacrylat, bei der Polymerisation einen geringen Volumenschwund ergeben.

10 J. Sugiyama, K. Ohashi, M. Ueda, *Macromolecules* 27 (1994) 5543 beobachteten bei der radikalischen Polymerisation von 1,1-Bis(phenoxy carbonyl)-2-vinylcyclopropan sogar eine Volumenexpansion.

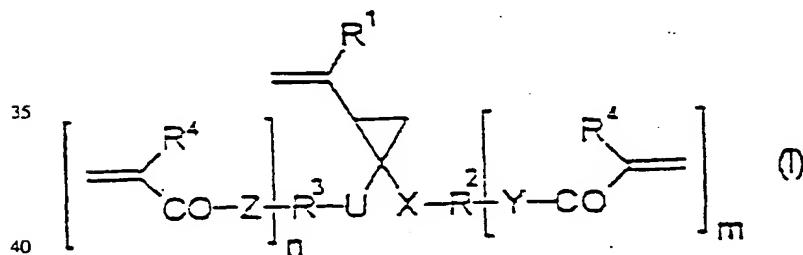
Nachteilig an den bekannten Vinylcyclopropanen ist jedoch ihr geringes Polymerisationsvermögen. Bei der Copolymerisation von 1,1-Bis(ethoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropan mit Methylmethacrylat (MMA) werden beispielsweise nur heterogen zusammengesetzte Produkte mit einer geringen Einbindung des Vinylcyclopropan-Derivates in die Copolymerstruktur erhalten (F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* 27 (1994) 3982), so daß die mechanischen Eigenschaften der Polymere nur unbefriedigend sind.

15 Dariüber hinaus sind Vinylcyclopropane mit mehreren polymerisationsfähigen Gruppen bekannt. F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* 27 (1994) 3986, beschreiben 1-Vinyl-5,7-dioxaspiro[2.5]octan-6-on, ein Hybridmonomer, das eine Vinylcyclopropan- und eine cyclische Carbonat-Gruppe enthält, und T. Okazaki, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* 28 (1995) 6026, 1,10-Bis(vinyl)-4,8,12,15-tetraoxatrispiro[2.2.2.2.2]pentadecan, ein Monomer, bei dem zwei Vinylcyclopropangruppen über eine Spiroacetal-Einheit miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und weisen im Vergleich zu monofunktionellen Vinylcyclopropanen keine verbesserte radikalische Copolymerisationsfähigkeit mit (Meth)acrylverbindungen auf.

20 Hybridmonomere, die neben einer Vinylcyclopropan-Gruppe auch eine (Meth)acrylatgruppe enthalten, sind nicht bekannt.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, polymerisierbare Vinylcyclopropane bereitzustellen, die bei der Polymerisation einen geringen Volumenschwund zeigen und gleichzeitig radikalisch gut mit Acrylaten oder Methacrylaten copolymerisierbar sind.

30 Diese Aufgabe wird überraschend durch hybride Vinylcyclopropan-Methacrylate gemäß der allgemeinen Formel (I) gelöst, in der U, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n und m unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:



U, X COO oder CONH;

Y, Z O oder NH;

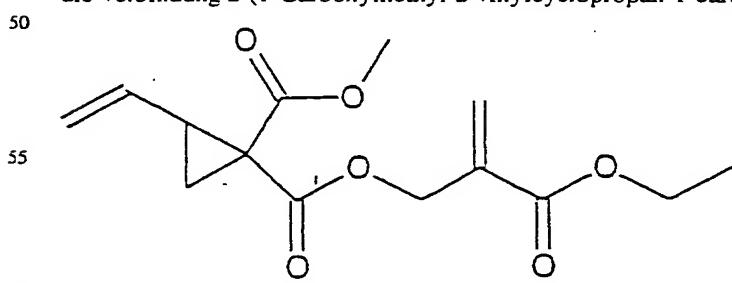
n, m eine ganze Zahl von 0 bis 4, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sind;

R¹ H, CH<sub>3</sub> oder Cl;

45 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl bzw. Alkylen, das durch O, S oder NH unterbrochen sein kann, C<sub>6</sub>-bis C<sub>14</sub>-Aryl bzw. Arylen, C<sub>7</sub>-bis C<sub>14</sub>-Alkylaryl bzw. Alkylarylen oder C<sub>5</sub>-bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl bzw. Cycloalkylen bedeuten; und

R<sup>4</sup> H oder ein C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl; und

die Verbindung 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)methylacrylsäureethylester der Formel



Unabhängig voneinander wählbare bevorzugte Definitionen sind:

U, X COO oder CONH, insbesondere COO,

Y, Z O,

n, m eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei Derivate, bei denen n = 1 oder 2 und m = 0 ist, besonders bevorzugt sind,

R¹ H,

65 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkyl bzw. Alkylen, C<sub>6</sub>-Aryl bzw. Arylen oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyl bzw. Cycloalkylen, insbesondere C<sub>1</sub>-bis C<sub>3</sub>-Alkyl bzw. Alkylen, Phenyl oder Phenyl, insbesondere p-Phenyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylen, insbesondere p-Cyclohexylen und/oder

$R^4$  H, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, insbesondere CH<sub>3</sub>.

Besonders bevorzugt sind Vinylcyclopropan-Derivate, bei denen

$R^2$  und  $R^3$  gleich sind,

$R^4$  H ist,

n, m jeweils 1 sind und

U, X COO oder CONH bedeuten,

oder

$R^2$  und  $R^3$  verschieden sind,

$R^4$  H ist,

n 0 ist,

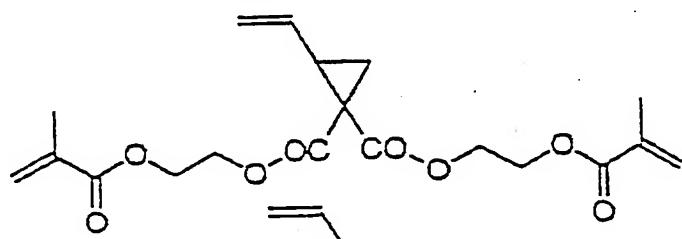
m 1 oder 2 ist und

Y O bedeutet.

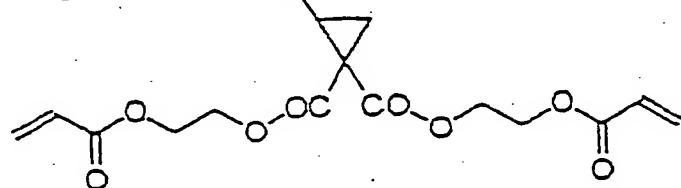
5

Die übrigen Substituenten und Indices haben die oben angegebenen Bedeutungen.  
Ganz besonders bevorzugte Vinylcyclopropan-(Meth)acrylate der Formel (I) sind:

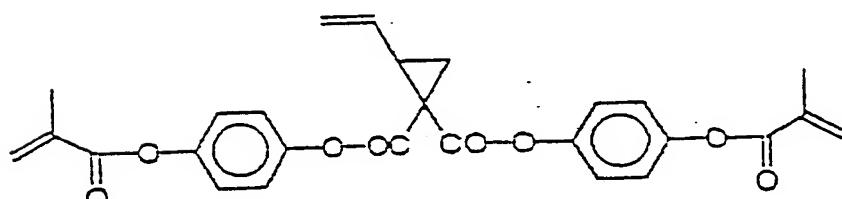
15



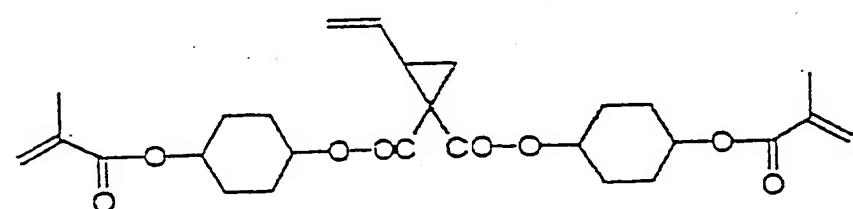
20



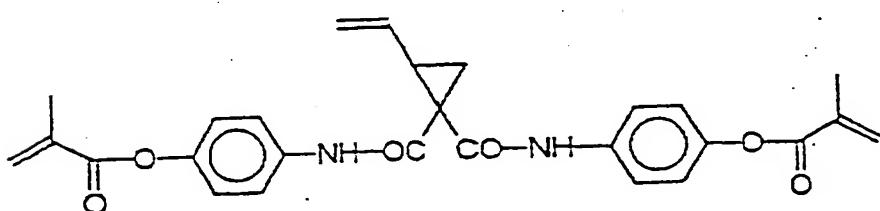
25



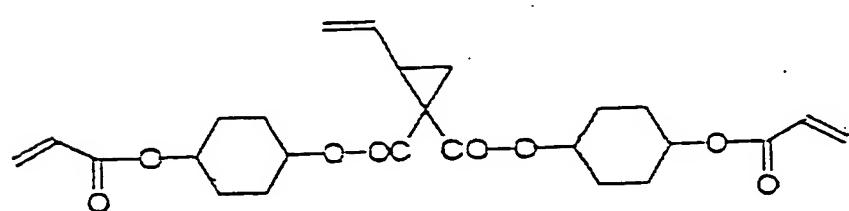
30



35



40

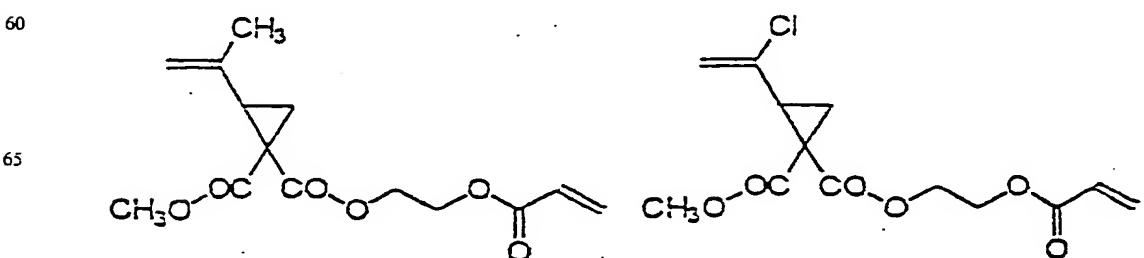
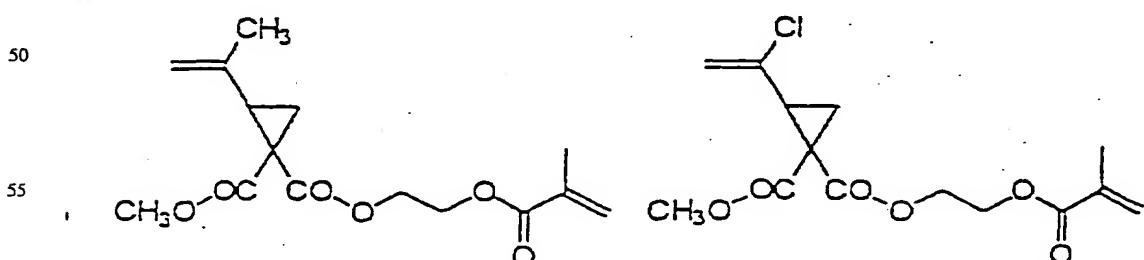
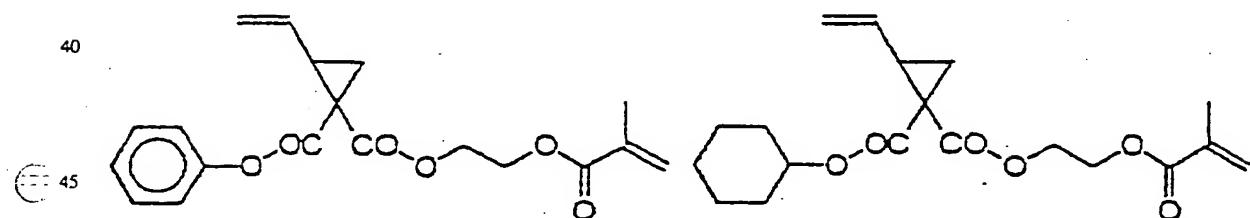
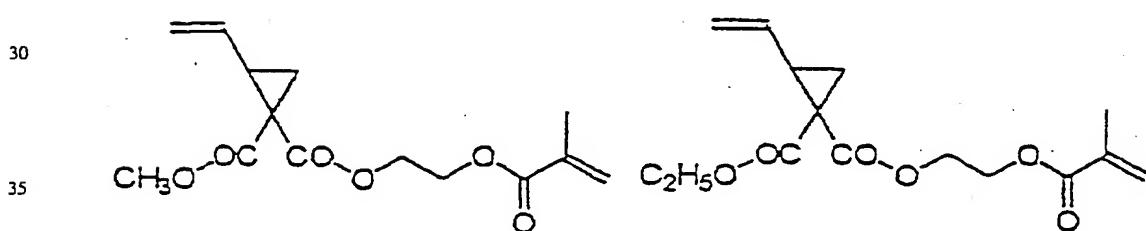
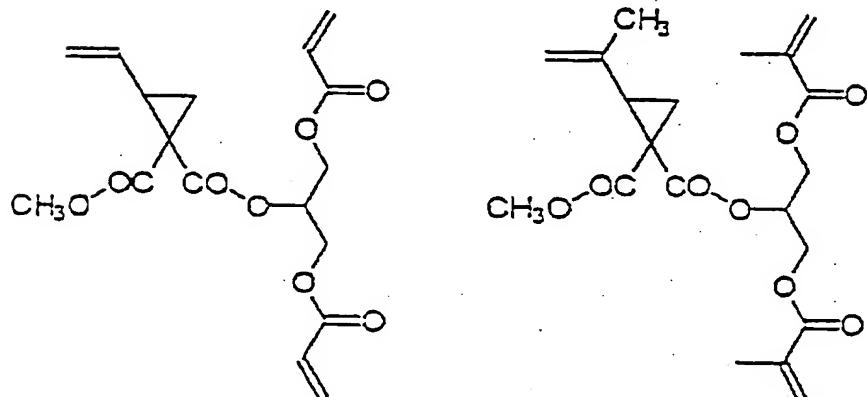
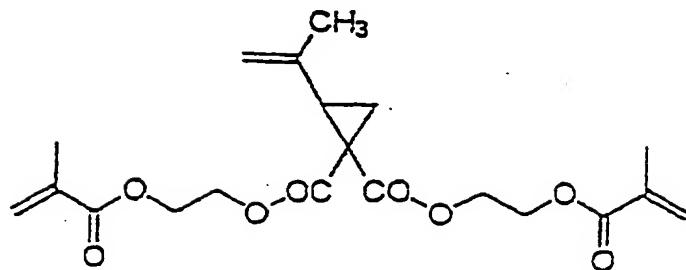


50

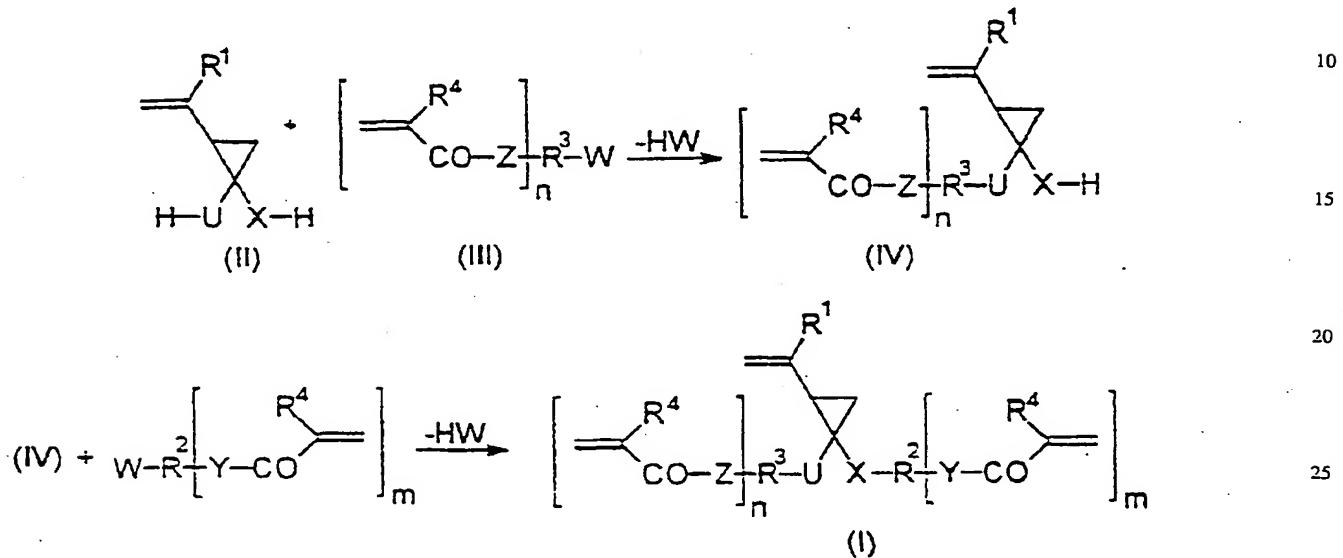
55

60

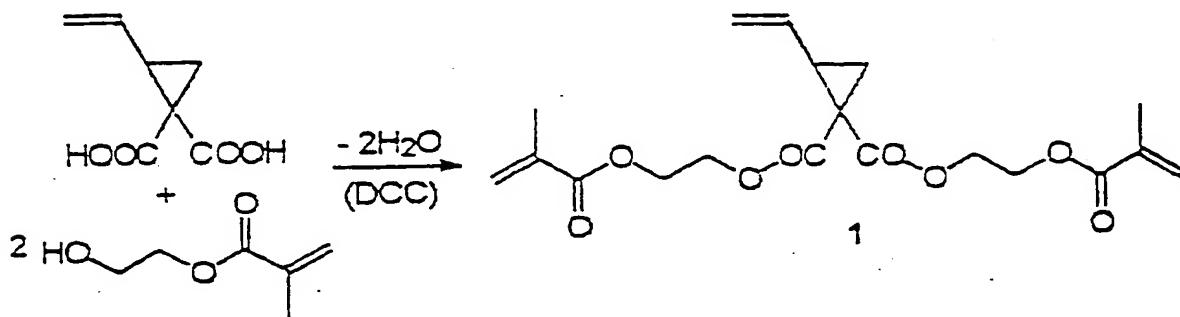
65



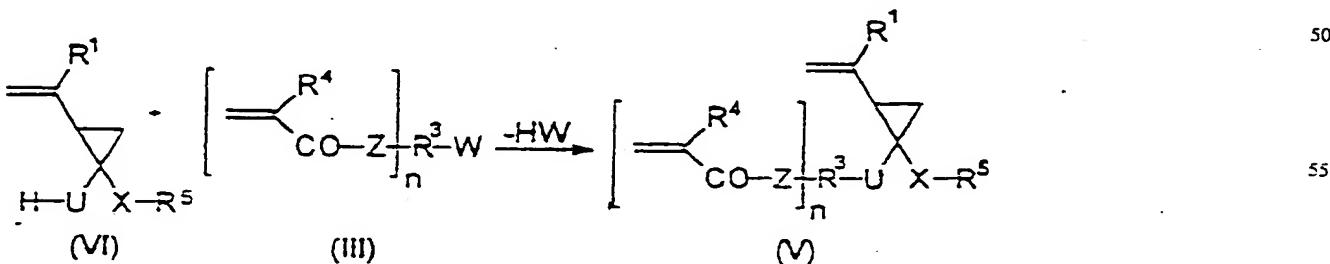
Die erfindungsgemäßen Vinylcyclopropan-(Meth)acrylate (I) lassen sich herstellen, indem Vinylcyclopropan-Derivate der Formel (II) mit (Meth)acrylsäurederivaten (III), bei denen W die Bedeutung OH oder Halogen, vorzugsweise Br oder Cl hat, schrittweise zu den Zwischenprodukten (IV) umgesetzt werden, die dann mit weiterem (Meth)acrylsäurederivat (III) in die gewünschten Vinylcyclopropan-Derivate überführt werden. Ist das im zweiten Reaktionsschritt verwendete (Meth)acrylsäurederivat (III) mit dem im ersten Schritt verwendeten Derivat identisch, werden symmetrische Vinylcyclopropan-(Meth)acrylate erhalten, durch die Verwendung eines strukturverschiedenen Derivats (III) sind unsymmetrische Verbindungen (I) zugänglich.



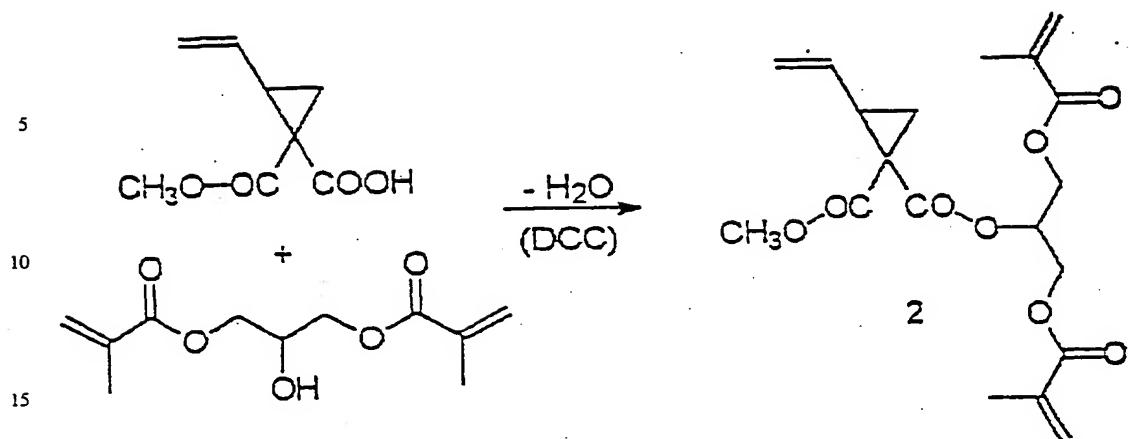
Beispielsweise kann das Vinylcyclopropan-Methacrylat (1) durch Veresterung von 2 mol 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit 1 mol 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure, die durch Verseifung von 1,1-Dimethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan zugänglich ist, in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) erhalten werden.



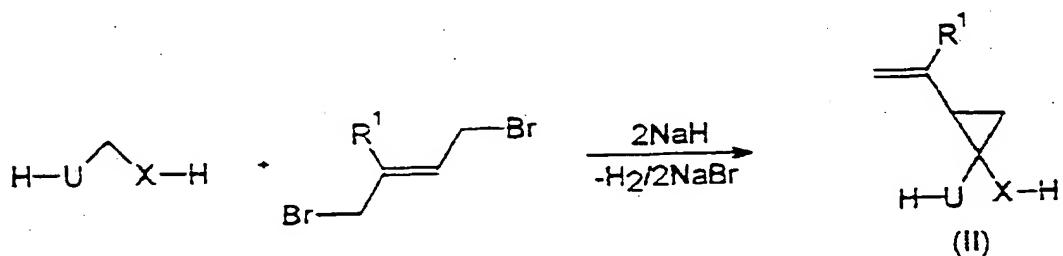
Vinylcyclopropano-(Meth)acrylate, bei denen n oder m die Bedeutung 0 haben, lassen sich herstellen, indem unsymmetrisch substituierte 2-Vinylcyclopropanederivate (VI), in denen R<sup>5</sup> vorzugsweise ein C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl- oder Phenylrest ist, analog mit 1 mol (Meth)acrylsäurederivat (III) zu den Vinylcyclopropano-(Meth)acrylaten (V) umgesetzt werden.



Beispielsweise kann das Vinylcyclopropano-Methacrylat (2) durch Veresterung von Glycerindimethacrylat mit 1 mol 2-Vinylcyclopropano-1-methoxycarbonyl-1-carbonsäure, die durch partielle Verseifung von 1,1-Dimethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan zugänglich ist, in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DDC) erhalten werden.



Die Verbindungen der Formel (II) können analog den für die Herstellung von Vinylcyclopropanen bekannten Verfahren (vgl. z. B. US-A-4,713,478 und US-A-4,713,479) durch Umsetzung von unsubstituierten ( $R^1 = \text{entfällt}$ ) oder in 2-Stellung substituierten trans-1,4-Dibrombut-2-enen mit entsprechenden Malonsäurederivaten hergestellt werden, wobei gegebenenfalls auf die Schutzgruppen-Technik zurückgegriffen werden muß.



Als (Meth)acryl-Derivate (III) können bekannte OH- oder NH2-gruppenhaltige (Meth)acrylverbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Verbindungen sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glycerin-di(meth)acrylat, oligomere Ethylenglycolmono(meth)acrylate, 3-Hydroxyphenyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybenzyl(meth)acrylat, 4-Hydroxycyclohexyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylat, 4-Aminophenyl(meth)acrylat oder Triethylendiaminmono(meth)acrylat.

Solche (Meth)acryl-Edukte lassen sich einsach z. B. durch Umsetzung von bekannten zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, di- oder multifunktionellen Aminoverbindungen oder Aminoalkoholen, die mindestens eine Anzahl von  $p$  OH- oder NH2-Gruppen im Molekül enthalten, wobei  $p \geq 2$  ist, mit  $(p-1)$  mol (Meth)acrylsäurechlorid oder -anhydrid herstellen oder sind durch Umsetzung von  $r$  mol Glycidyl(meth)acrylat mit Verbindungen, die pro Molekül  $r$  OH-, NH2- bzw. COOH-Gruppen enthalten, zugänglich, wobei  $r \geq 1$  ist.

Die erfindungsgemäßen Vinylcyclopropan-Derivate eignen sich besonders zur Herstellung von Adhäsiven, Zementen, Kompositen oder Formkörpern, wie z. B. Linsen oder Scheiben, insbesondere zur Herstellung von Dentalmaterialien.

Hierzu werden die erfindungsgemäßen Monomere mit einem Initiator für die radikalische Polymerisation und vorzugsweise auch mit zusätzlichen Monomeren, Füllstoffen und ggf. weiteren Hilfsstoffen gemischt.

Bei der Polymerisation ergeben die erfindungsgemäßen Verbindungen aufgrund ihrer hybriden Monomerstruktur entweder lineare Poly[(meth)acrylate] mit seitenständigen 2-Vinylcyclopropan-Gruppen oder vernetzte Polymere.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation eignen sich die bekannten Initiatoren für die Kalt-, Heiß- und Photohärtung. Geeignete Initiatoren werden beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, Wilcy-Intersc. Pub., New York etc. 1988, S. 754 ff. beschrieben.

Bevorzugte Initiatoren sind Azoverbindungen, wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder Azobis(4-cyanvaleriansäure) oder Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat oder Di-(tert.-butyl)-peroxid.

Als Initiatoren für die Heißhärtung eignen sich besonders Benzpinakol und 2,2'-Di(C1-C8-alkyl)benzpinakole.

Geeignete Photoinitiatoren für den UV- oder sichtbaren Bereich werden von J. P. Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II. Elsevier Applied Science, London und New York 1993, Seiten 155 bis 237, beschrieben. Bevorzugte Photoinitiatoren sind Benzoinether, Dialkylbenzilketale, Dialkoxyacetophenone, Acylphosphinoxide,  $\alpha$ -Diketone, wie 10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil und Kampferchinon.

Zur Herstellung von Dentalmaterialien sind Dibenzoylperoxid, Kampferchinon und Acylphosphinoxide bevorzugt.

Bevorzugte zusätzliche Monomere für die Herstellung von Klebstoffen oder Dentalmaterialien sind vernetzende bi- oder mehrfunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate, wie z. B. Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA, ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether, 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diyl-dimethacrylat (UDMA), ein Additionsprodukt aus Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Di-, Tri- oder Tetracthylenglycoldi(meth)acrylat, Decandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, die durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit den entsprechenden Diolen zugänglich sind. so-

wie di- und mehrfunktionelle 2-Vinylcyclopropanederivate, die durch Umsetzung von 1-Methoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäure mit zwei- oder mehrwertigen OH- oder NH<sub>2</sub>-Verbindungen als Kopplungskomponente, d. h. z. B. mit Ethylenglycol, Di- oder Triethylenglycol, Butylenglycol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Triethanolamin, Trimethylopropantriol, Pentaerythrit oder Glucose, sowie Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin oder Pyrogallol, Ethylendiamin, Propylenediamin, Hexamethylenediamin, o-, p- oder m-Phenylenediamin, zugänglich sind.

Als Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eignen sich alle organischen und anorganischen Partikel oder Fasern.

Bevorzugte Füllstoffe zur Herstellung von Dentalmaterialien wie Befestigungszemente oder Füllungskomposite sind amorphe, kugelförmige Materialien auf der Basis von Mischoxiden aus SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und/oder TiO<sub>2</sub> mit einer mittleren durchschnittlichen Partikelgröße von 0,005 bis 2,0 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 1 µm, wie sie beispielsweise in der DE-PS 32 47 800 offenbart werden, mikrofeine Füllstoffe, wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure sowie Makro- oder Mini-Füllstoffe, wie Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 20 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm, sowie röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumfluorid. Unter Mini-Füllstoffen werden Füllstoffe mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 1,5 µm und unter Makro-Füllstoffen Füllstoffe mit einer Partikelgröße von 10 bis 20 µm verstanden. Außerdem können auch Glasfasern, Polyamid- oder Kohlenstoff-Fasern eingesetzt werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Bedarfsfall weitere Hilfsstoffe enthalten, insbesondere Stabilisatoren, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente und/oder Gleitmittel. Unter Stabilisatoren werden solche Stoffe verstanden, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern und damit vor allem die Lagerstabilität von Monomer-mischungen und Kompositen erhöhen, ohne jedoch die Eigenschaften der ausgehärteten Materialien zu beeinträchtigen. Bevorzugte Stabilisatoren sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT).

Werden die erfindungsgemäßen Vinylcyclopropan-Methacrylate mit monofunktionellen (Meth)acrylaten in Lösung anionisch oder radikalisch copolymerisiert, so lassen sich lösliche Copolymeren erhalten, die seitenständig gebundene 2-Vinylcyclopropangruppen tragen und die in einer zweiten Stufe z. B. als Substanzfilm zu entsprechenden unlöslichen Netzwerkpolymerfilmen umgewandelt werden können. Die löslichen Copolymeren und Filme können beispielsweise als strahlenvernetzbare Lacke oder Klebstoffe verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Vinylcyclopropan-(Meth)acrylate eignen sich besonders zur Herstellung von Dentalmaterialien, wie Dentaladhäsive, Befestigungszemente oder Füllungskomposite, sowie Materialien für Inlays/Onlays, Zähne oder Verbundmaterialien für Kronen und Brücken.

Bevorzugte Dentalmaterialien enthalten:

- (a) 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% der erfindungsgemäßen Vinylcyclopropan-(Meth)acrylate,
- (b) 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% an radikalischem Initiator,
- (c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% an anderen radikalisch polymerisierbaren Monomerkomponenten,
- (d) 0 bis 90 Gew.-% Füllstoff.

Der bevorzugte Füllstoffgehalt richtet sich nach dem Anwendungszweck und beträgt im Fall von Adhäsiven 0 bis 20 Gew.-%, im Fall von Zementen 20 bis 60 Gew.-% und im Fall von Füllungskompositen 60 bis 85 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien zeichnen sich durch einen geringeren Polymerisationsschrumpf und gute mechanische Eigenschaften aus.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

### Beispiele

#### Beispiel 1

##### 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuremonomethylester (3)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Thermometer, Magnetrührer und CaCl<sub>2</sub>-Rohr wurden 36,8 g (0,2 mol) 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester, der aus Malonsäuredimethylester und trans-1,4-Dibrombut-2-en zugänglich ist (vgl. US-A-4,713,478 und US-A-4,713,479), in 65 ml Methanol gelöst und mit Eis-Wasser auf ca. 5°C gekühlt. Die Mischung wurde dann portionsweise mit 13,3 g (0,2 mol) KOH versetzt, so daß die Temperatur nicht über 15°C anstieg. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde für weitere 12 h gerüht und die Mischung dann am Rotationsverdampfer im Vakuum (50 mbar) bei 50°C eingeengt. Das erhaltene Öl (ca. 43 g) wurde in 50 ml Wasser gelöst und unter Kühlung mit konz. Salzsäure auf etwa pH 2-3 eingestellt. Die organische Phase wurde in 100 ml Diethylether aufgenommen, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösung wurde mit 0,01 g Hydrochinonmonomethylether stabilisiert, im Vakuum eingeengt und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 28,2 g (83% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Elementaranalyse: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (170,2)

Ber.: C 56,47; H 5,92.

Gef.: C 56,60; H 5,82.

IR (Film, cm<sup>-1</sup>): 921 (m, sh), 1145 (s), 1209 (s, sh), 1289 (m), 1333 (s, sh), 1440 (s, sh), 1777 (s, sh), 2957 (M) und 3018 (m).

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,93 und 2,03 (s, 2 × 1H, CH<sub>2</sub>-Cyclopr.); 2,88-2,90 (q, 1H, CH-Cyclopr.); 3,86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5,18-5,69 (m, 3H, CH=CH<sub>2</sub>); 12,30 (s, 1H, COOH, H/D-Aust.).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 171,9 und 171,7 (=O), 132,4 (CH=CH<sub>2</sub>), 120,1 (CH=CH<sub>2</sub>), 53,1 (OCH<sub>3</sub>), 37,1 (C-CO), 34,2 (CH-Cyclopr.) und 22,8 (CH<sub>2</sub>-Cyclopr.).

# DE 198 12 888 C 2

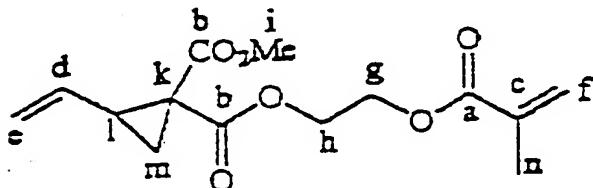
## Beispiel 2

### 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)-ethylmethacrylat (4)

5 Zu einer Lösung von 53 g (0,31 mol) 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuremonomethylester, 40 g (0,31 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat, 1,0 g 4-Dimethylaminopyridin in 160 ml Methylenechlorid wurden bei 0 bis 10°C portionsweise 64 g (0,31 mol) Dicyclohexylcarbodiimid unter Rühren zugegeben. Nach 3 h Rühren bei 5°C wurde der gebildete Niederschlag an Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und das Filtrat mit 0,5 N Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das zurückbleibende Produkt im Feinvakuum fraktioniert destilliert. Es wurden 38 g (43% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit erhalten ( $K_{\text{p},0.2}$ : 145°C).

10 Elementaranalyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (282,4)  
Ber.: C 59,55; H 6,43.  
Gef.: C 59,90; H 6,59.

15 IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 918 (w), 1134 (m), 1168 (s), 1272 (m), 1438 (w), 1638 (w), 1726 (s) und 2956 (w).  
 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,58–1,78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -Cyclopr.); 1,95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,56–2,63 (m, 1H, CH-Cyclopr.); 3,73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4,33–4,47 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 5,11–5,48 (m, 3H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5,60 und 6,13 (2s, 2H,  $=\text{CH}_2$ ).  
 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 169,1 (a), 166,8 und 167,0 (b), 136,0 (c), 133,0 (d), 126,0 (e), 118,7 (f), 63,2 und 62,1 (g, h), 52,4 (i), 35,8 (k), 31,4 (l), 20,6 (m) und 18,3 (n).



## Beispiel 3

### Synthese von 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)-ethylacrylat (5)

30 Zu einer Lösung von 17 g (0,10 mol) 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuremonomethylester, 11,6 g (0,10 mol) 2-Hydroxyethylacrylat, 0,3 g 4-Dimethylaminopyridin in 50 ml Methylenechlorid wurden bei 0 bis 10°C portionsweise 35 20 g (0,10 mol) Dicyclohexylcarbodiimid unter Rühren gegeben. Nach 3 h Rühren bei 5°C wurde der gebildete Niederschlag an Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und das Filtrat mit 0,5 N Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Produkt chromatographisch gereinigt (Säule: 15 cm lang, Durchmesser 2 cm, Träger: Silica 60, Elutionsmittel: Ethylacetat/Hexan; 7 : 3), das Lösungsmittel anschließend im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das zurückbleibende Produkt im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 19 g (70% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (268,3)

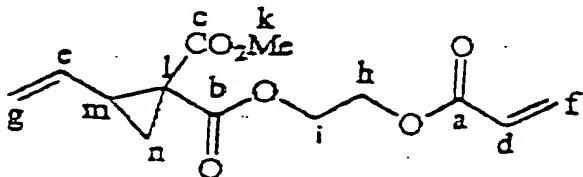
Ber.: C 58,19; H 6,01.

Gef.: C 57,84; H 6,12.

IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 922 (m), 988 (m), 1072 (m), 1133 (m), 1189 (s), 1271 (s), 1408 (m), 1440 (m), 1638 (m), 1730 (s) und 2955 (m).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,58–1,76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -Cyclopr.); 2,57–2,63 (m, 1H, CH-Cyclopr.); 3,73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4,36–4,41 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 5,14–5,41 (m, 3H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) und 5,86–6,783 (m, 3H,  $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 169,1 (a), 167,5 und 165,8 (b, c), 132,9 (d), 131,4 (e), 128,0 (f), 118,8 (g), 63,6 und 62,1 (h, i), 52,6 (j), 35,7 (l), 31,9 (m) und 20,6 (n).



## Beispiel 4

### Synthese von 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)methylacrylsäureethylester (6)

60 Zu einer Lösung von 13 g (70 mmol) 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuremonomethylester, 9,2 g (70 mmol) 2-Hydroxymethylacrylsäureethylester und 0,1 g 4-Dimethylaminopyridin in 40 ml Methylenechlorid wurden bei 0 bis 10°C 65 14,5 g (70 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid portionsweise unter Rühren gegeben. Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der gebildete Niederschlag an Dicyclohexylharnstoff abfiltriert, das Filtrat mit 0,5 N Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Anschließend wurde das Produkt chromatographisch gereinigt (Säule: 15 cm lang, Durchmesser 2 cm, Träger: Silica 60, Elutionsmittel: Ethylacetat/Hexan; 7,3), das Lö-

# DE 198 12 888 C 2

sungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das zurückbleibende Produkt im Feinvakuum getrocknet. Es ergaben sich 12,4 g (62% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (281,3)

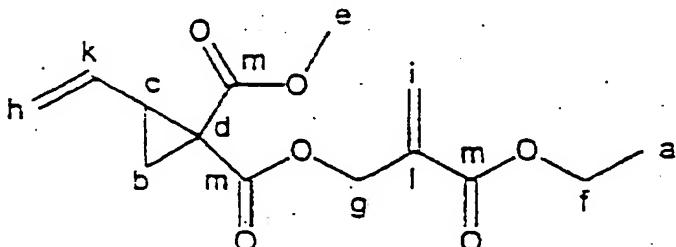
Ber.: C 59,77; H 6,45.

Gef.: C 59,13; H 6,27.

IR (Film, cm<sup>-1</sup>): 2954 (m), 1729 (s), 1640 (m), 1438 (m), 1308 (m), 1228 (s) und 1029 (m).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 5,84 und 6,36 (2 s, 2H, =CH<sub>2</sub> (Acrylat)), 4,80–5,29 (m, 3H, CH=CH<sub>2</sub>), 4,80 und 4,96 (2 s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3,74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2,60 (m, 1H, CH (Cycloprop.)) und 1,60–1,75 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Cycloprop.)).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 14,1 (a), 23,1 (b), 31,5 (c), 35,7 (d), 52,6 (e), 60,7 (f), 63,4 (g), 119,6 (h), 127,0 (i), 132,6 (k), 135,2 (l) und 166,1–168,9 (m).



## Beispiel 5

Radikalische Homo- und Copolymerisation von 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)-ethylmethacrylat

### Homopolymerisation

In einem Schlenkgefäß wurden zu einer Lösung von 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)-ethylmethacrylat (0,5 mol/l) in Chlorbenzol 2,5 mol-% (bezogen auf das Monomer) Azobisisobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach dem Entgasen der Monomerlösung und Verschließen des Schlenkgefäßes unter Argon wurde die Mischung in einem thermostatisierten Wasserbad bei 65°C polymerisiert. Nach 4 h wurde die Polymerisation abgebrochen, indem das Polymerisat durch Eingießen der Reaktionsmischung in die 10fache Menge Methanol ausgefällt wurde. Das gebildete Polymer wurde abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurde ein Homopolymer mit einer mittleren Molmasse von 70000 g/mol (Zahlenmittel) in 53% Ausbeute erhalten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß es sich bei dem Homopolymerisat um ein Polymethacrylat mit seitständig gebundenen 1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-Gruppen handelt.

Analog wurde 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)ethylmethacrylat in Substanz mit AIBN (2,5 mol-%) bei 65°C polymerisiert. Nach 15 h wurde ein transparentes, hartes und unlösliches Polymerisat erhalten, bei dem offensichtlich beide polymerisationsfähige Gruppen des Ausgangsmonomeren in die Polymernetzwerkbildung einbezogen waren.

### Copolymerisation

Analog zur Homopolymerisation wurde eine Monomermischung aus 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)ethylmethacrylat (0,5 mol/l), Methylmethacrylat (0,05 mol/l) und AIBN (2,5 mol-%) in Chlorbenzol hergestellt und 2 h polymerisiert. Die Ausbeute an Copolymer betrug 45%. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß das Copolymerisat seitständig gebundene 1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-Gruppen enthält.

## Beispiel 6

Herstellung eines Füllungskomposit auf der Basis von 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)-ethylmethacrylat

Es wurden die folgenden Kompositfüllungsmaterialien hergestellt indem die aufgeführten Komponenten in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen in einem Planetenkneten (Typ LPM, Zwischenraum 2SP, Fa. Linde) angemischt wurden.

### Material A (Vergleichsbeispiel)

Komposit auf Basis einer Mischung aus zwei Methacrylatvernetzern [Urethandimethacrylat RM-3 (7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diyl-dimethacrylat; Ivoclar) und Bis-GMA (Bisphenol-A-glycidylmethacrylat; Esschem)] und einem vernetzenden Vinylcyclopropan [BVCPRE (Bis(2-vinyl-cyclopropandicarbonsäure-methyl)resorcincylester; Ivoclar)].

### Material B

In Komposit B wurde ein Teil des Vinylcyclopropan BVCPRE durch das erfindungsgemäße Vinylcyclopropanmethacrylat (4) ersetzt.

# DE 198 12 888 C 2

5 Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurden Prüfkörper entsprechend der ISO-Norm 4049 (1988) geformt und durch Bestrahlen mit einer dentalen Lichtquelle (Spectramat der Firma Vivadent; Wellenlänge 400 bis 500 nm; 2 x 3 Minuten) gehärtet. Anschließend wurden die mechanischen Eigenschaften gemäß ISO-Norm 4049 bestimmt. Zur Bestimmung der Freisetzung von BVC PRE wurden analog hergestellte Prüfkörper (Durchmesser: 10 mm; Höhe: 2 mm) in 20 ml Ethanol bei 37°C in einem Schüttler gelagert und nach 72 h der eluierbare Restmonomeranteil an BVC PRE mittels HPLC ermittelt.

10 Tabelle 1

## Zusammensetzung der Füllungskomposite

| Bestandteil                       | Material A<br>(Vergleichsbeispiel)<br>(Gew.-%) | Material B<br>(Gew.-%) |
|-----------------------------------|--|------------------------|
| Urethandimethacrylat RM-3         | 7,47   | 7,47                   |
| Bis-GMA                           | 8,38   | 8,38                   |
| BVC PRE <sup>1)</sup>             | 4,00   | 3,00                   |
| Vinylcyclopropanmethacrylat (4)   | -  | 1,00                   |
| Photoinitiator <sup>2)</sup>      | 0,18   | 0,18                   |
| Ytterbiumtrifluorid <sup>3)</sup> | 12,82  | 12,82                  |
| Acrosil OX-50, sil. <sup>4)</sup> | 1,03   | 1,03                   |
| Ba-Glas, sil. <sup>5)</sup>       | 52,40  | 52,40                  |
| Sphärosil, sil. <sup>6)</sup>     | 13,72  | 13,72                  |

35 <sup>1)</sup> Synthese vgl.: EP 0 798 286 A1

<sup>2)</sup> Initiator: Campherchinon; Beschleuniger: N-(2-Cyanoethyl)-N-methylanilin; Inhibitor: Hydrochinon-monomethylether

<sup>3)</sup> Ytterbiumfluorid (Rhône-Poulenc)

<sup>4)</sup> Silanisierte Pyrolysekieselsäure (Degussa)

<sup>5)</sup> Silanisiertes Bariumaluminiumsilikatglasplaster (Schott)

<sup>6)</sup> Silanisiertes  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischoxid (Tokuyama Soda)

45 Tabelle 2

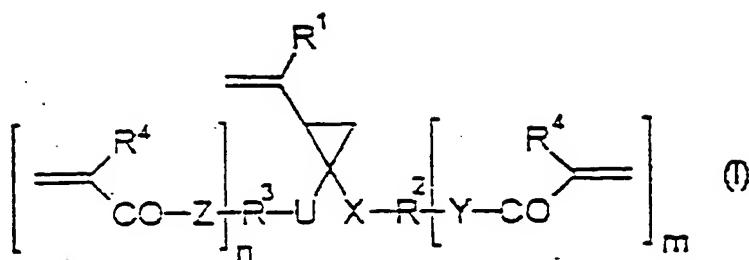
## Eigenschaften der Komposite

| Material Eigenschaft                | Material A<br>(Vergleichsbeispiel) | Material B |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------|
| Biegefestigkeit nach ISO 4049 (MPa) | 112                                | 108        |
| Biege-E-Modul nach ISO 4049 (GPa)   | 8800                               | 10600      |
| Eluierbarer BVC PRE-Anteil (%)      | 0,203                              | 0,094      |

50 Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß sich das Material B mit dem erfindungsgemäßen Vinylcyclopropanmethacrylat (4) durch eine signifikant bessere Vernetzung auszeichnet, was einerseits aus dem höheren E-Modul und andererseits aus dem deutlich geringeren eluierbaren BVC PRE-Restmonomeranteil abgeleitet werden kann.

## Patentansprüche

55 1. Vinylcyclopropan-Derivat gemäß der Formel



in der

U, X COO oder CONH bedeuten;

Y, Z O oder NH bedeuten;

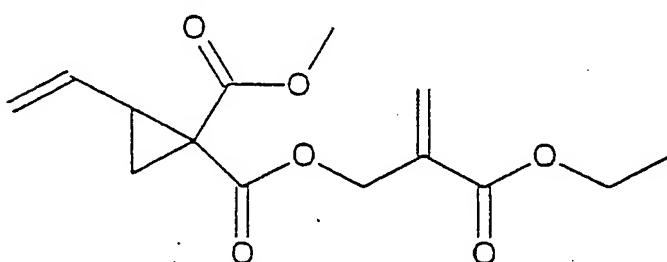
n, m eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeuten, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sind;

R1 H, CH3 oder Cl ist;

R2, R3 einen C1- bis C10-Alkyl- bzw. Alkylenrest, der durch O, S oder NH unterbrochen sein kann, einen C6- bis C14-Aryl- bzw. Arylen-, C7- bis C14-Alkylaryl- bzw. Alkylarylen- oder einen C5- bis C8-Cycloalkyl- bzw. Cycloalkylenrest bedeuten; und

R4 H oder ein C1- bis C10-Alkylrest ist

und die Verbindung 2-(1-Carboxymethyl-2-vinylcyclopropan-1-carboxy)methylacrylsäureethylester der Formel



2. Vinylcyclopropan-Derivat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß U, X COO oder CONH bedeuten,

Y, Z O bedeuten.

n, m eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten,

R1 H bedeutet.

R2, R3 einen C1- bis C6-Alkyl- bzw. Alkylenrest, C6-Aryl- bzw. Arylen- oder einen C6-Cycloalkyl- bzw. Cycloalkylenrest bedeuten; und/oder

R4 H oder C1- bis C3-Alkylrest ist.

3. Vinylcyclopropan-Derivat gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

R2 und R3 gleich sind;

R4 H ist;

n, m jeweils 1 sind und

U, X COO oder CONH bedeuten,

oder

R2 und R3 verschieden sind;

n 0 ist,

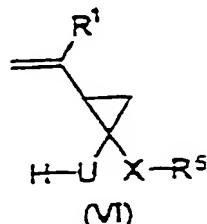
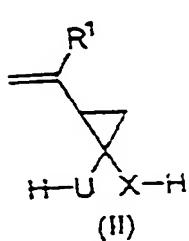
m 1 oder 2 ist,

Z entfällt,

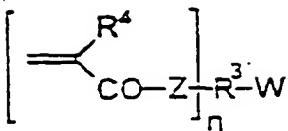
Y O und

R4 H bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von Vinylcyclopropan-Derivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Vinylcyclopropan-Derivat der Formel II bzw. VI,

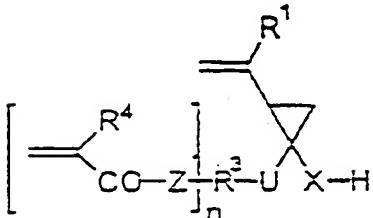


in der R5 ein C1- bis C10-Alkyl- oder Phenylrest ist, mit einem (Meth)acrylsäurederivat (III)



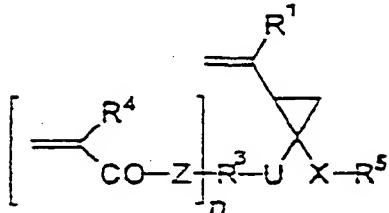
(III)

10 in dem W die Bedeutung OH oder Halogen hat, zu der Zwischenstufe (IV)



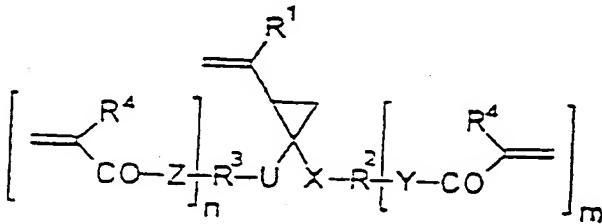
(IV)

20 bzw. der Endstufe (V)



(V)

30 umgesetzt, und ggf. (IV) mit einem weiteren (Meth)acrylsäurederivat (III), das mit dem ersten (Meth)acrylsäurederivat identisch sein kann, in das gewünschte Vinylcyclopropan-Derivat der Formel (I)



(I)

überführt, wobei  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{u}, \text{x}, \text{y}, \text{z}, \text{n}$  und  $\text{m}$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

5. Dentalmaterial enthaltend
  - (a) 1 bis 99 Gew.-% eines Vinylcyclopropan-Derivats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
  - (b) 0 bis 80 Gew.-% eines weiteren radikalisch polymerisierbaren Polymers,
  - (c) 0,01 bis 5 Gew.-% eines Initiators für die radikalische Polymerisation,
  - (d) 0 bis 90 Gew.-% Füllstoff.
6. Dentalmaterial gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es
  - (a) 5 bis 70 Gew.-% eines Vinylcyclopropan-Derivats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
  - (b) 0 bis 60 Gew.-% eines weiteren radikalisch polymerisierbaren Polymers, und/oder
  - (c) 0,1 bis 2 Gew.-% eines Initiators für die radikalische Polymerisation enthält.
7. Dentalmaterial gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 20 Gew.-% (Adhäsiv), 20 bis 60 Gew.-% (Zement) oder 60 bis 85 Gew.-% (Füllungskomposit) Füllstoff enthält.
8. Verwendung eines Vinylcyclopropyl-Derivats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Adhäsiven, Zementen, Kompositen oder Formkörpern.
9. Verwendung gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Dentalmaterialien.